

# MV\_RR\_CNJ\_0029 有机质谱仪检定规程

## 1. 有机质谱仪检定规程的说明

编号	JJG(教委)003-1996
名称	(中文) 有机质谱仪检定规程 (英文) Verification regulation for organic mass spectrometer
归口单位	国家教育委员会
起草单位	国家教育委员会
主要起草人	许建光 陈能煜 胡耀铭 吴万年
批准日期	1997年1月22日
实施日期	1997年4月1日
替代规程号	无
适用范围	本规程规定了新安装、使用中和调试后的有机磁质谱仪的检定方法。 本规程规定了新安装、使用中和调试后的四极质谱联用仪(以下简称仪器)的检定方法。 本规程适用于新制造,使用中和调修后的色谱—离子阱质谱联用仪(以下简称仪器)。仪器的工作重点在色谱质谱联用。
主要技术要求	1.外观 2.安装条件 3.检定条件 4.检定设备 5.样品 6.检定项目和检定方法
是否分级	无
检定周期(年)	2
附录数目	1
出版单位	科学技术文献出版社
检定用标准物质	
相关技术文件	
备注	

## 2. 有机质谱仪检定规程的摘要

### 2 范围

本规程规定了新安装、使用中和调试后的有机磁质谱仪的检定方法。

#### 2.1 原理

样品进入高真空条件下的电离源被电离,电离后的分子因接受过多的能量而碎裂成较小质量的碎片离子和中性粒子,它们在加速电场作用下获取具有相同能量的平动能飞向磁分析器,在磁分析器中飞行离子的质荷比( $m/z$ )与仪器工作参数和扇形磁分析器曲率半径 $R$ 间具有如下关系。

$$m/z = kH^2 r^2 / V \quad (1)$$

式中  $m$ 为离子质量,  $z$ 为离子电荷数目,  $H$ 为磁场强度,  $r$ 为曲率半径,  $V$ 为离子被加速

时的加速电压,  $k$ 为比例常数( $k=4.82 \times 10^{-5}$ )。V不变,  $r$ 一定时, 质荷比( $m/z$ )只与磁场强度 $H$ 有固定的对应关系, 一定的 $H$ 只让具有一定质荷比的离子通过磁分析器, 飞向检测器被检测, 若令仪器控制 $H$ 以一定模式扫描, 就可使样品生成的全部离子, 按质荷比( $m/z$ )的大小、顺序被检测器检测。由于加速电场不可能达到理论上要求的均匀程度, 故离子从中获取的能量就不可能严格相等, 从而使质谱的峰形变宽, 质谱的分辨率下降, 因此单聚焦磁质谱测定时只能得到低分辨的质谱图其原因在于此。

为了排除“能量色散”对质谱分辨率的影响, 通常在磁分析器之前或后加一个静电分析器, 静电分析器由两块具有一定半径的金属平行电极所组成, 作定向直线飞行的离子在进入金属板构成的电场时受静电场作用而偏转, 离子如果满足下式就可通过静电分析器再经磁分析到达检测器。

$$r' = 2V/E \quad (2)$$

式中  $r'$  为平行板电场中线的半径,  $V$ 为离子加速电压,  $E$ 为平行金属板间空间的电场强度。由(2)式可见, 确定的 $E$ 只能让严格受加速电压为 $V$ 加速的离子通过, 合理组合磁分析器和静电分析器, 使它们对离子在聚焦作用上互相补偿, 便可得到灵敏度高, 分辨率也高的质谱结果。高分辨质谱不仅可以获得离子的精确质量, 还可由此推定元素组成, 这是获得分析物质结构的一个信息。

## 2.2 构成

磁质谱主要由进样器、离子源、分析器、检测器、计算机、真空系统和电源组成。双聚焦磁质谱仪, 分两种组合方式, 静电分析器在磁分析器之前, 为正置式, 静电分析器在磁分析器之后为倒置式。计算机用来对仪器进行扫描控制, 数据采集和处理。色谱仪仅作为色谱质谱联用时的一种进样器。

# 3 计量单位

本检定规程中的计量单位一律采用国家颁布的法定计量单位及其代号。

# 4 计量要求

## 4.1 计量特性

### 4.1.1 质量范围

质谱仪的质量范围从1AMU~3000AMU或更宽。

### 4.1.2 质量稳定性

以全氟煤油(PFK)为标样, 其离子的质荷比, 在低分辨时, 仪器连续工作4h内, 质量漂移应在 $\pm 0.5U$ 以下, 高分辨时应在 $\pm 0.003U$ 以下。

### 4.1.3 分辨本领

分辨本领: 1000~10000或更高

### 4.1.4 灵敏度

电子轰击方式时, 把溶在溶剂中的50pg硬脂酸甲酯注入小样品杯, 放入直接进样探头, 送入质谱仪离子源中。将仪器调到质量298, 仪器分辨为1000, 质谱仪灵敏度应大于 $7 \times 10^{-11} \text{C}/\mu\text{g}$ (库仑/微克)。

### 4.1.5 离子源

电子轰击源(EI), 化学电离源(CI), 场解析源(FD), 场电离源(FI), 快原子轰击源(FAB)

### 4.1.6 离子控制

灯丝可发射0mA~5mA电流, 电子能量连续可调从0eV~100eV。常规测量为70eV。

### 4.1.7 质量分析器

质量范围在加速电压为3kV~8kV时达到3000U或更宽。

#### 4.1.8 检测器

仪器装有电子倍增器, 光电倍增器, 法拉第杯等检测器。

#### 4.1.9 气相色谱

色谱柱箱中可装入毛细管柱, 温度可以设定, 也可按要求作程序升温。

#### 4.1.10 真空系统

由高真空涡轮分子泵或油扩散泵和机械旋转前级泵等组成, 离子源和分析区构成差动抽气, 极限真空: 分析器(隔离阀关闭):  $5 \times 10^{-7}$ Pa; 离子源(所有进样口关闭):  $5 \times 10^{-5}$ Pa。

#### 4.1.11 冷却水循环系统

冷却水循环系统水温是可调节的, 一般应调节低于 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

## 5 技术要求

### 5.1 外观要求

5.1.1 仪器应有下列标志: 仪器名称、型号、制造厂名、出厂日期及仪器编号等, 并附有使用说明书、验收报告。

5.1.2 仪器主机、色谱仪、计算机、检测器、真空部件、水冷却系统等各部件必须完好无损。

5.1.3 仪器各参数选择按键的形状、标记应清晰无误, 并易于操作, 各数字显示部分应清晰无误, 不得有缺点缺划现象。

5.1.4 整个仪器系统的联接应正确无误, 各插件应紧密配合, 接触良好。仪器启动后应无异常噪声。

### 5.2 安装条件

5.2.1 仪器应有下列标志: 仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号与出厂日期, 使用电源的电压、频率、功耗等并附有详尽的说明书。

5.2.2 仪器及附件的所有紧固件均应紧固良好, 连结线应联结良好, 气路系统应密封可靠, 不得泄漏。

5.2.3 仪器各旋钮开关及功能键均能正常工作, 当由键盘输入指令时, 各相应功能应能正确的工作。

### 5.3 检定环境

5.3.1 仪器室内应无强烈机械震动和强电磁场干扰, 室内也不得存在与试验无关的易燃、易爆和强腐蚀性气体。

5.3.2 电源电压:  $220\text{V} \pm 10\text{V}$ , 频率为50Hz

5.3.3 室温:  $18^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$

5.3.4 相对湿度:  $\leq 75\%$

### 5.4 检定设备与检定条件

以电子电离源EI作为检定时, 其检定条件如下:

电子能量: 70eV

离子源温度:  $180^{\circ}\text{C}$

倍增器电压:  $1500\text{V} \sim 2500\text{V}$

离子源真空度:  $5 \times 10^{-5}$ Pa

质量分析器真空度:  $5 \times 10^{-7}$ Pa

### 5.5 检定项目和检定方法。

#### 5.5.1 检定项目

本仪器应对以下项目进行检定: 系统的真空度、水冷却系统出水水温、质量范围、分辨

本领、灵敏度、稳定性、数据处理系统(包括计算机检索)。

#### 5.5.2 标准样品

- 1)全氟煤油(PFK)
- 2)碘化铯(CsI)

#### 5.5.3 检定方法

对仪器外观及联接等检查无误后,将方式选择开关置于正常扫描和正离子方式。

##### 5.5.3.1 真空度

由仪器安装的标准真空规,直接读出离子源和分析器的真空指示数。分别为 $5 \times 10^{-5}$ Pa和 $5 \times 10^{-7}$ Pa。

##### 5.5.3.2 冷却水温度

由冷却循环水系统的温度指示器读出应为 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

##### 5.5.3.3 质量范围

可任选2U~3000U之间的任一指定范围用标准物质PFK或CsI产生的谱图确认所定范围是否准确。

##### 5.5.3.4 分辨本领

选与样品某一离子峰相近的标样PFK离子峰,指定离子后调整仪器使显示器上两峰谷最低时,计算机或仪器指示器给出仪器的分辨率值。

##### 5.5.3.5 灵敏度

把含量为1ng萘的乙酸乙酯溶液,通过GC或隔膜进样器进样。测定m/z130峰的信噪比应大于10:1,或参见4.1.4。

##### 5.5.3.6 数据系统

可按要求逐项检查,或用计算机自检程序检查。

##### 5.5.3.7 质量稳定性

10min一次测量,PFK质量数m/z69的峰在4h测量中质量数漂移小于 $\pm 0.5\text{U}$ ,高分辨测量时小于 $\pm 0.003\text{U}$ 。

## 6 计量管理

### 6.1 检定结果处理

经检定后的仪器,发给检定证书。在检定结论中需明确说明被检定的仪器应属于何种级别、是否合格、存在的问题和建议等。

### 6.2 检定周期

6.2.1 新安装或检修后的仪器,应按本规程检测。

6.2.2 有机磁质谱仪检定周期为2年。

## 第二章 四极质谱仪检定规程

## 7 范围

本规程规定了新安装、使用中和调试后的四极质谱联用仪(以下简称仪器)的检定方法。

### 7.1 原理

质谱分析法是通过测定试样离子的质量和强度的测定,来进行成分和结构分析的一种方法,离子分离是通过四极质量分析器来实现的,四极质量分析器是由四根外径呈双曲线的平行电极组成,对角电极相连接构成两组,两组电极各加一定的直流电压和射频交流电压,即

一组加的电压为 $U+U_0\cos\omega t$ ，另一组加的电压为 $-(U+U_0\cos\omega t)$ 。

电极间最小的距离为 $2r$ ，如果质量为 $m$ ，电荷为 $e$ 的离子从 $z$ 方向中进入四极场，在电极作用下，离子进行振荡，并以初速度向前运动，其运动方程是：

$$\frac{d^2x}{d\tau^2} + (a+2q\cos 2\tau)x=0 \quad (3)$$

$$\frac{d^2y}{d\tau^2} - (a+2q\cos 2\tau)y=0 \quad (4)$$

$$\frac{d^2z}{d\tau^2} = 0 \quad (5)$$

式中 
$$a = \frac{8eu}{mr^2\omega^2} \quad q = \frac{4eu_0}{mr^2\omega^3} \quad \tau = \frac{\omega t}{2} \quad (6)$$

在 $a$ 和 $q$ 取某些数值时，运动方程有稳定解，稳定解的图解形式通常用 $a$ 、 $q$ 常数的稳定三角形表示。当离子的 $a$ 、 $q$ 值处于稳定三角形内部时，这些离子在四极场中的振幅是有限的，运动轨迹是稳定的，因而可以通过四极场到达检测器。 $a$ 、 $q$ 值处于稳定三角形之外的离子运动轨迹是不稳定的，它的振幅随时间而很快增加，这些离子将会打到电极杆上并最终被真空系统抽走，选择适当 $a/q$ 值(即 $U/U_0$ 值)使扫描线通过稳定区，那么扫描线与稳定区两个交叉点之间对应的质量范围的离子如 $m_1$ ，可以沿着 $z$ 方向达到检测器，而其它质量的离子如 $m_2$ 则不能通过四极场，也就是说如果保持 $U/U_0$ 值及射频频率不变即能分离某些离子，改变 $U/U_0$ 可以实现质量扫描。

## 7.2 构成

仪器配上色谱，作GC/MS联用时，由于色谱部分仅作为联用仪的一种进样方式，故主要介绍四极质谱仪。

仪器的主要结构如图4。其中，离子源可用电子电离源及化学电离源，质量分析器是四极质量分析器。

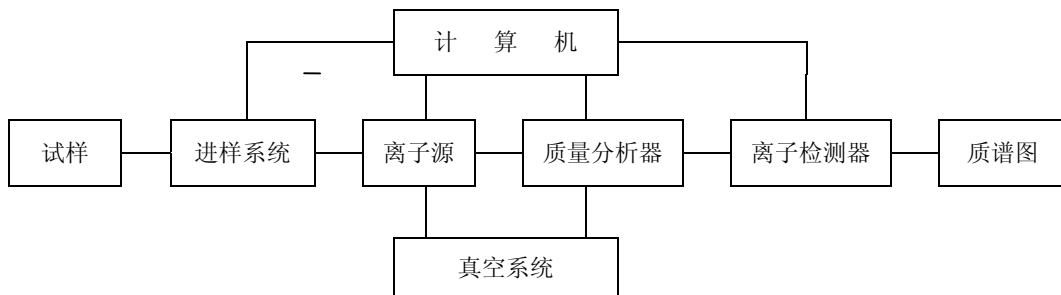


图4 四极质谱仪组成框图

## 8 计量单位

本检定规程中的计量单位一律采用国家颁布的法定计量单位及其符号。

## 9 计量要求

### 9.1 计量特性

#### 9.1.1 质量范围

仪器的质量范围按仪器型号不同可以在10U~1250U范围内变化。

#### 9.1.2 质量稳定性

标样全氟煤油的某质荷比的离子，在仪器工作4h以后，其漂移应在±0.5U以下。

#### 9.1.3 扫描速度

每秒可达500U以上。

#### 9.1.4 分辨本领

分辨本领：

$$R = \frac{M}{\Delta M}$$

#### 9.1.5 灵敏度

EI：把溶在溶剂中的 $5 \times 10^{-9}$ g硬脂酸甲酯注射到30m长，内径0.25mm的石英毛细管SE-54柱中，在最佳色谱质谱条件下，2s内从60U扫描到350U时，该试样重建离子流色谱图信噪比应大于10:1。

#### 9.1.6 离子源

仪器装置有EI源，也可带有CI源。

#### 9.1.7 离子控制

提供了各自独立的透镜控制，使得进行EI和CI操作时获得最佳的调整，发射电流0mA~2mA，电子能量从0eV~70eV固定或连续可调。

#### 9.1.8 质量分析器

质量范围按仪器型号不同在可从10U~1250U，仪器工作4h，质量漂移不大于±0.5U扫描速度每秒可达500U。

#### 9.1.9 检测器

检测器是由电子倍增器构成，能保证 $5 \times 10^{-9}$ g硬脂酸甲酯的信噪比大于10:1。

#### 9.1.10 气相色谱

色谱炉中可装入毛细管柱或填充柱，由计算机控制，选择从室温到350℃任何温度，也可按要求作程序升温。

#### 9.1.11 GC/MS 接口

填充柱GC/MS接口使用的为一级喷嘴分子分离器，或开口分流连接器，可保证GC/MS在正常条件下工作。毛细管可以直接联用。

#### 9.1.12 真空系统

由高真空油扩散泵或涡轮分子泵，机械旋转前级泵组成的差动抽气真空系统，冷隔离阀带自动保护装置。极限真空 $1 \times 10^{-3}$ Pa~ $5 \times 10^{-5}$ Pa。

#### 9.1.13 冷却水循环系统

冷却水循环系统是可调节的，水温一般应调置低于 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 。

## 10 技术要求

### 10.1 外观要求

10.1.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂日期及仪器编号等，并附使用说明书、验收报告。

10.1.2 仪器主机、色谱仪、计算机、检测器、真空部件、水冷却系统等各部件必须完好无损。

10.1.3 仪器各参数选择和按键形状、标记应清晰无误，并易于操作。各数字显示部分应清晰无误，不得有缺点缺划现象。

10.1.4 整个仪器系统的联接应正确无误，各插件应紧密配合，接触良好。仪器启动后应无

异常噪声。

## 10.2 安装条件

10.2.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂编号及出厂日期，使用电源的电压、频率、功耗等，并附有详尽的说明书。

10.2.2 仪器及附件所有紧固件均应紧固良好，连接线应连接良好，活动部件应平稳适宜，气路系统应可靠密封，不得泄漏。

10.2.3 仪器的各旋钮及功能键应能正常工作，当由键盘输入指令时，各相应的功能应能正常工作。

## 10.3 检定环境

10.3.1 仪器室内应无强烈机械震动和强电磁场干扰。室内也不得存在与试验无关的易燃、易爆和强腐蚀性气体。

10.3.2 电源电压：220V±10V，频率50Hz

10.3.3 室温：18℃~25℃

10.3.4 相对湿度：≤75%

## 10.4 检定设备

在检定时，以电子电离EI作为检定时离子源的电离方式，其检定条件如下：

电子能量：70eV

离子源温度：180℃

信增器电压：1200V~1800V

真空度： $1 \times 10^{-3} \text{Pa} \sim 5 \times 10^{-5} \text{Pa}$

## 10.5 检定项目和检定方法

### 10.5.1 检定项目

本仪器应对以下项目进行检定：系统的真空度、冷却水系统出水水温、质量范围、分辨本领、灵敏度、质量歧示检查及数据系统(包括计算机检索)。

### 10.5.2 标准样品

1)全氟三丁胺(FC—43)

2)全氟煤油(PFK)

### 10.5.3 检定方法

对仪器外观及联接等检查无误后，将方式选择开关置于正常扫描和正离子方式。注入全氟三丁胺或全氟煤油标准样到隔膜阀进样器中，调节仪器状况、离子源、离子透镜的聚焦，以获所需的分辨率和最佳灵敏度。

10.5.3.1~10.5.3.7 参照第一章有机磁质谱仪检定规程 5.5.3.1~5.5.3.7

### 10.5.3.8 质量歧示检查

通常用全氟三丁胺的m/z69，219和502三个峰的强度比来检查质量歧示。正常状态时三个峰应为100.1%，55.0%和4.0%，如不合比例要求，应调整仪器的各种测量参数。

## 11 计量管理

### 11.1 检定结果处理

经检定后的仪器，发给检定证书。在检定结论中需明确说明被检定的仪器应属于何种级别、是否合格、存在的问题和建议等。

### 11.2 检定周期

11.2.1 新安装或使用中及检修后的仪器应按本规程检验

11.2.2 四极质谱仪检定周期为2年。

## 第三章 气相色谱——离子阱质谱联用仪检定规程

### 12 范围

本规程适用于新制造，使用中和调修后的色谱—离子阱质谱联用仪(以下简称仪器)。仪器的工作重点在色谱质谱联用。

#### 12.1 原理

仪器是一种三维空间旋转对称四极质谱仪，离子阱由3块金属组成，其中两块截面为双曲线形状，称为端帽极，另1片是在两端帽极中间与之绝缘的环极。

上下端帽极与环极构成的空间称为阱。电子束通过上帽极中心处的小孔进入阱中，离子在阱中由电子轰击产生。在环极和端帽极之间加一射频电压(rf)和直流电压(dc)则在阱中形成一个四极电场，阱中任一点的电势与dc电压、rf电压的最高值、rf角频率、环极内径以及该点到中心距离因素有关。电荷在阱四极电场中的运动方程在直角坐标系中是三个线性齐次二阶微分方程。作用到离子的力随离场中心距离而增加，作用力方向与加到环极上的瞬间电压有关。考虑到离子阱的圆对称性，则离子在阱中运动方程可总结为马休方程(Mathieu)：

$$\frac{d^2u}{dz^2} + (a_u - 2q_u \cos 2z)u = 0 \quad (7)$$

$$u = z(\text{轴向}) \quad \text{或} \quad u = r(\text{径向})$$

$$z = \omega t/2$$

$$a_z = \frac{-8eu}{mr_0^2 \omega^2} \quad (8)$$

$$q_z = \frac{-4eV}{mr_0^2 \omega^2} \quad (9)$$

其中u为dc最大值，V为rf最大值，m为离子质量， $r^2 = 2zo^2$ (2zo是端帽极之间距离，参数z是与 $\omega$ 和时间t相关的参数， $\omega$ 为rf的角频率。 $a_u$ 和 $q_u$ 是在轴向 $u=z$ 和径向 $u=r$ 上的参数。参数a与q在离子阱的操作中是至关重要的，因为它们决定离子在阱中是否稳定，即离子陷在阱内还是排出阱外。

在三维四极场中离子运动稳定与否是与离子的质荷比，场参数U、V、 $\omega$ 及 $r_0$ 如何组合有关。如果它们的组合使离子落在稳定性图的稳定区，则离子具有稳定的轨迹，即离子被捕陷于围绕中心的轨道上，若离子具有不稳定轨道，运动与中心距离趋于无穷大而弹出场外，撞到下端帽中间小孔时，位于小孔外侧附近的电子倍增器将其检测。

#### 12.2 构成

由于气相色谱部分仅作为联用仪的一种进样方式，内径小于0.25mm的毛细管柱通常可直接与质谱仪相连接而无需通过其它接口，故主要介绍离子阱质谱部分。

仪器组成结构框图如图7所示：

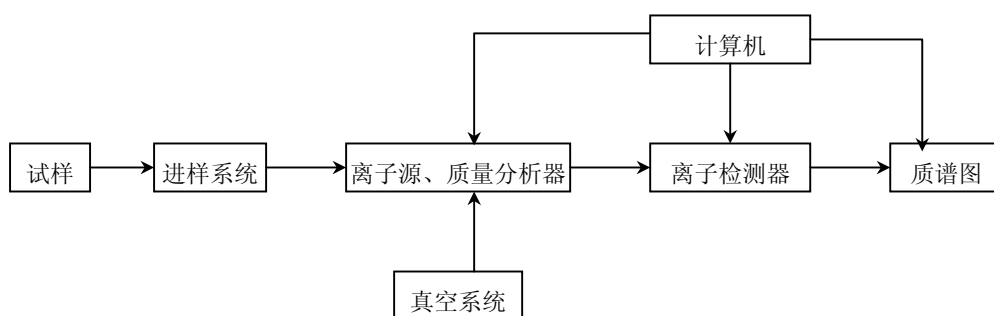


图7 离子阱质谱组成框图

离子阱质谱仪中，离子阱既是离子源又是质量分析器，试样离子的产生和分离都在阱中完成，这样就提高了试样离子的利用率，这也是离子阱质谱仪比四极质谱仪灵敏度高的原因之一。同时，离子阱内离子浓度较高时又很容易发生离子间反应，产生歧变，影响质谱测定，所以测定时必须特别注意控制进样量。

## 13 计量单位

本规程中的计量单位一律采用国家颁布的法定计量单位及其代号。

## 14 计量要求

### 14.1 计量特性

#### 14.1.1 质量范围

仪器的质量范围按仪器型号不同可以在10U~800U范围内变化。

#### 14.1.2 质量稳定性

标样全氟三丁胺的某质荷比的离子，在仪器工作4h以后，其漂移应在±0.5U以下。

#### 14.1.3 分辨本领

分辨本领 $R=m/\Delta m$ 以上。

#### 14.1.4 灵敏度

把溶于溶剂中的 $1 \times 10^{-9}$ g萘注射到30m长，内径0.25mm的石英毛细管DB—5(或SE—54)柱中，在最佳色谱质谱条件下，在1s内从41U扫描到350U时，该试样重建离子流色谱图信噪比应大于10:1。

#### 14.1.5 气相色谱

色谱箱中装入毛细管柱，选室温至350℃中的任何温度可按要求作程度升温。

#### 14.1.6 真空系统

由分子涡轮泵组成的真空系统，真空度要求达到低于 $10^{-5}$ Pa，使得用m/z18的水峰为基峰时，m/z28的氮气峰应小于水峰，m/z32的氧气峰高度应为氮气峰高度的25%左右。

### 14.2 等级评定

以上计量特性中仅14.1.4灵敏度达不到要求可降级使用。如灵敏度、分辨率、稳定性三项不合格，则为不合格。

## 15 技术要求

### 15.1 外观要求

15.1.1 仪器应有下列标志：仪器名称、型号、制造厂名、出厂日期及仪器编号等。

15.1.2 仪器主机、色谱仪、计算机等各部件必须完好无损。

15.1.3 整个仪器系统的联接应正确无误。

### 15.2 安装条件

仪器室应无剧烈震动，无腐蚀性气体，通风良好，附近无强电场和强磁场干扰，室内应有排风系统，室温应在18℃~25℃，相对湿度小于70%，仪器供电电压220V±10V，频率50Hz。

### 15.3 检定环境

15.3.1 仪器室内应无强烈机械震动和强电磁场干扰，室内也不得存在与试验无关的易燃、易爆和强腐蚀性气体。

15.3.2 电源电压：220V±10V，频率50Hz

15.3.3 室温：20℃±2℃

15.3.4 相对湿度：60%±5%

### 15.4 检定设备

仪器检定时无需其它特殊设备。

### 15.5 检定项目和检定方法

#### 15.5.1 检定项目

本仪器应对以下项目进行检定：系统的真空度、质量范围、分辨本领、灵敏度、数据系统(包括计算机检索)。

#### 15.5.2 检定方法

对仪器的外观及联接等检查无误后，将离子阱温度调到220℃±2℃，仪器执行TURN程序，调节仪器的分辨率和灵敏度，使用全氟三丁胺(FC-43)校正质量标准，相对强度大于1%的峰应当找到，高质量段m/z614峰可见。

## 16 计量管理

### 16.1 检定结果处理

经检定后的仪器，发给检定证书。在检定结论中需明确说明被检定的仪器应属于何种级别、是否合格、存在的问题和建议等。

### 16.2 检定周期

16.2.1 新安装或检修后的仪器应按本规程检测。

16.2.2 气相色谱——离子阱质谱联用仪检定周期为2年。

注：需要查阅全文，请与出版发行单位联系。